

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-199820

(43)Date of publication of application : 08.08.1990

(51)Int.Cl.

H01L 21/205

(21)Application number : 01-017437

(71)Applicant : FUJITSU LTD

(22)Date of filing : 30.01.1989

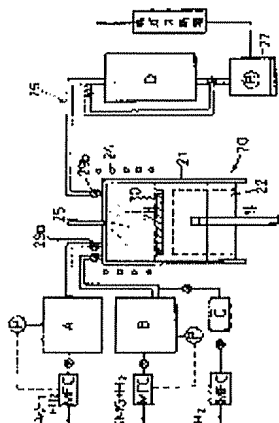
(72)Inventor : NAKAI KENYA

## (54) VAPOR PHASE TREATMENT APPARATUS

## (57)Abstract:

**PURPOSE:** To increase a growth speed by a method wherein valves are installed at a supply port and an evacuation port of a reaction gas, an airtight structure of a reaction tube and a structure of the reaction tube are made flexible, an inside volume is changed by an action from the outside and a partial pressure of a raw-material gas during an adsorption reaction is changed.

**CONSTITUTION:** Reaction gases of AsH<sub>3</sub> and TMG and H<sub>2</sub> gas are once introduced respectively into gas reservoirs A to C, and gas amounts to be supplied to a cylinder are adjusted. A gas reservoir D is installed also at a gas evacuation system 26 which is made a high degree of vacuum by using a vacuum pump 27 in order to increase an evacuation speed of a gas inside the cylinder. When the gases are introduced into a reaction tube 28, a valve 29a is opened and a piston 22 is pulled out. Then, after the valve 29a has been closed, the piston 22 is pushed and the reaction gases are compressed. After an adsorption operation by a short-time compression operation has been completed, an evacuation valve 29b is opened and the reaction gases are discharged instantaneously to the gas reservoir D for evacuation use. Nearly simultaneously with this operation, an H<sub>2</sub> gas valve for substitution use is opened, and the H<sub>2</sub> is introduced. These processes are repeated for each reaction gas; 10000 layers of GaAs are grown one after another on a (001) substrate. Thereby, the reaction gases can be supplied, evacuated and substituted at high speed; a contamination can be reduced sharply; a good-quality vapor phase treatment can be executed.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平2-199820

⑬ Int.Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成2年(1990)8月8日

H 01 L 21/205

7739-5F

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全4頁)

⑮ 発明の名称 気相処理装置

⑯ 特 願 平1-17437

⑰ 出 願 平1(1989)1月30日

⑱ 発 明 者 中 井 建 弥 神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地 富士通株式会社内

⑲ 出 願 人 富士通株式会社 神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地

⑳ 代 理 人 弁理士 青 木 朗 外4名

明 細 書

1. 発明の名称

気相処理装置

2. 特許請求の範囲

1. 化学反応を行う反応管内に基板を設け、該反応管内に反応ガスを供給して、該基板上に半導体結晶を析出あるいは気相成長等の気相処理を行う気相処理装置において;

前記反応管内容積を変化させることにより、前記反応管内に供給されるガスを排出又は供給する手段を有することを特徴とする気相処理装置。

3. 発明の詳細な説明

( 概 要 )

気相処理装置に係り、特にMOVPE(有機金属熱分解気相成長方法)による原子層成長法(ALE)に用いる気相処理装置に関し

成長速度を増大し、しかも結晶品質を向上させる気相処理装置を提供することを目的とし、

化学反応を行う反応管内に基板を設け、該反応管内に反応ガスを供給して、該基板上に半導体結

晶を析出あるいはエピタキシャル成長等の気相処理を行う気相処理装置において;

前記反応管内容積を変化させることにより前記反応管内に供給されるガスを排出又は供給する手段を有することを構成とする。

(産業上の利用分野)

本発明は気相処理装置に係り、特にMOVPE(有機金属熱分解気相成長方法)による原子層成長法(ALE)に用いる気相処理装置に関する。

近年化合物半導体の利用に伴ないこれらのエピタキシャル成長を行なう気相処理技術が発展しており、組成の精密な制御技術を用いた多元混晶や超薄膜技術による超格子の作製など開発されるにいたっている。

最近化合物半導体の超薄膜成長法として上記ALE法が提案され、さらに精密な気相成長が必要となって来た。

## 〔従来の技術〕

ALE法は基板の結晶表面において、一原子層ごとに成長するように、成長を制御してエピタキシャル成長法である。MBE、MOVPE、クロライドVPE法等を応用し、GaAs、InP等の化合物半導体をはじめ、SiやGe、ZnSeやZnS等の種々の材料に関して研究が行われている。

従来のMOVPEによるALE法は、単一の反応管内に必要とする反応ガスを供給し基板等の処理材料に接触させ、短時間保持し、基板表面に成長すべき原子或は此れを含む分子を吸着させ、次に、何等かの方法で、成長すべき原子を一層のみ、基板状にエピタキシャル成長する方法である。

第4図に示すようにまず原料ガスTMG(トリメチルガリウム)を含む $H_2$ ガス(キャリアガス)を、500℃前後にRFコイル1で加熱されたカーボン製サセプト2上の基板(GaAs等)3に数秒間接触させる。TMGは基板結晶表面で熱分解し、Ga原子が生成し、表面に吸着される。このとき、分解反応はGa原子が表面を1原子層覆うと停止

する。次に、TMGを排出したのち、アルシンガス( $AsH_3$ )を接触させると、吸着しているGa層上にAs原子が一層吸着し、GaAsが1分子層成長することが出来る。このような、 $TMG-H_2-AsH_3-H_2-TMG$ の化学反応過程をパルス的に繰返すことにより、1原子(分子)層ごとに、反応管4内で結晶成長を行う。吸着されている分子層の分解反応には、加熱のかわりに、光を照射する方法等も広知である。

TMGと $AsH_3$ を交互に独立的に(混合しないように)反応管に供給する必要がある、結晶成長の速度すなわち繰返し回数を大きくするためには、ガスを高速で変化させることが必要である。このため、反応管内の圧力を低くして、また、ガス流量を大きくする方法が広く利用されている。

ガスの切り換えを高速に行う為に、減圧式のMOVPEが利用されている。又、反応管へ供給する主ラインと並行して、流動抵抗体5を設けて、精密にガスの圧力を制御した補助排ガスラインにより、此等のガスラインの間で、ガスを高速に切り

換える方法が広知となっている。

図中6はバルブ、8はガス流調節弁である。

## 〔発明が解決しようとする課題〕

第4図に示したようにGaAs成長を考えた場合、Ga原子が完全にしかも均一に基板1上で吸着を完了させるためにTMGの濃度を高めかつ吸着の為に時間が必要である。従って、減圧により実行ガス流速を高める方法には制限がある。すなわち、成長速度を高めることが出来ない。一方、良質の結晶をうるためには、成長時のアルシン( $AsH_3$ )の分圧を高める必要があるが、ガスの交換を高速かつ完全に行う事とは相反する事柄である。反応管内の構造によっては、ガスの淀み部分を伴い、反応ガスの置換は拡散係数が有限であるので、かなりの時間が必要である。又InPの場合のように、InP原料のTMH等では、その飽和蒸気圧が非常に低く、またフォスフィン( $PH_3$ )の熱分解の効率が非常に低いために、成長速度と品質を高めることには困難であった。

本発明は成長速度を増大し、しかも結晶品質を向上させる気相処理装置を提供することを目的とする。

## 〔課題を解決するための手段〕

上記課題は本発明によれば化学反応を行う反応管内に基板を設け、該反応管内に反応ガスを供給して、該基板上に半導体結晶を析出あるいは気相成長等の気相処理を行う気相処理装置において、前記反応管内容積を変化させることにより前記反応管内に供給されるガスを排出又は供給する手段を有することを特徴とする気相処理装置によって解決される。

すなわち、本発明では、反応ガスの供給及び排出口にバルブを設け反応管の機密化と反応管の構造をフレキシブルにして、外部より作用して内容積を変化させることにより、吸着反応時の原料ガスの分圧を変化させる。

## (作 用)

反応ガスのより完全な(欠陥の少ない)吸着を達成するためには、反応ガスの分圧を高くする必要がある。一方、高速の反応ガスの置換のためには、減圧にして有効なガスの線速度を大きくしなければならない。本発明では減圧の方法で反応ガスを供給及び排気しながら吸着時にのみ反応ガスの圧力を高めることが出来る。従って、良質の結晶が得られるようになる。また、反応ガスの吸着の為に時間を大幅に低減することが出来る。

反応室の容積の変化を利用することにより、反応ガスの供給、排気及び置換等が高速に成る。しかも汚染が大幅に低減され、良質の気相処理が可能になる。

## (実施例)

以下本発明の実施例を図面に基づいて説明する。

第1図は本発明に係るALE用のMOVPE装置の概略図である。

第1図に示すように反応管20は、ステンレス

製のシリンダー21と外部より稼働されるピストン22から構成される。シリンダーの後部は水冷され、ピストンの後部との間で、テフロン摺あわせにより機密が行われる。シリンダー上部は外部ヒータ24により加熱するとともに、光ファイバー等の照射用の光導入系25が設けられている。 $AsH_3$ 、TMGの反応ガス及び $H_2$ ガスは、それぞれ一旦、ガス溜りA、B、Cに導入され、シリンダー内へ供給するガス量が整えられる。また、排ガス系26にもガス溜りDを設け、真空ポンプ27で高真空とすることにより、シリンダー内のガスの排出速度を高める。反応室28にガスを導入するときは、バルブ29aを開き、ピストン22を引き出す。次いで、バルブ29aを閉じたのち、ピストン22を押し入れ、反応ガスを圧縮する。短時間圧縮の吸着が完了した後、排出バルブ29bを開き瞬間的に反応ガスを排出用ガス溜りDに放出する。これとほぼ同時に置換用の $H_2$ ガスをバルブを開き $H_2$ を導入する。これらの過程を反応ガス毎に繰返す。GaAsのALEでは、ピストンの4往復

でGaAsのほぼ1分子層の成長が進む。

ガス溜りA、B、Cの容積は可変であることが望ましいが、本実施例では、シリンダーの容積を50.mlとし、排ガス用は約10倍の500mlとした。

基板30の温度は、約300℃となるように、外部ヒータ24を調節した。ガス溜りAに100%の $AsH_3$ とBには10%のTMGを含む $H_2$ がそれぞれ、0.1気圧になる様に供給する。本実施例では、ピストンの往復運動は1秒当り、10回とし、圧縮比を1/20とした。照射は、1KWの高圧水銀ランプ(図示せず)を光源とし、最大圧縮時前後の10ミリ秒の間行った。

このようにして順次10000層のGaAsを(001)基板の上に成長し、そのGaAsエピタキシャル層のホールミネッセンスの測定結果を従来法で得られたALE結晶と比較して第2図に示す。第2図に示すようにGaAsのバンド発光は、従来法のものであるが、強度も弱くブロードであるが本実施例では強度が大きく、鋭い機本かの発光ピークからなっている。これは、本実施例で得られた結晶の純度が

大幅に優れていることを示している。原因の1つとして、 $As$ の有効分圧を大幅に高めたことが考えられる。約3.0mmの成長層を約4000秒間で成長することができた。従来の方法の1/5以下に短縮することが可能となった。

第3図は本発明に係る反応室の他の実施例を示す概略図である。

第3図において反応室28の外壁31をジャバラ構造にして反応管内容積を変化させる装置が示されている。第3図に示したジャバラ構造は第1図に示したシリンダー／ピストン構造よりその構造が大幅に簡単になる。しかも圧縮時の最大圧力が低い場合、本実施例装置の作製費用を低くすることができる。第3図中24は外部ヒータ28は基板、29aはガス供給バルブ、29bは排出バルブを示す。

## [発明の効果]

以上説明したように本発明によれば基板面への結晶吸着時の反応ガスの分圧をより高く出来るの

で、結晶品質を高くすることができ、また結晶吸着のための反応時間を短くすることが可能となりしかも反応ガスの反応室への出入を速やかにできるので、成長速度が大幅に増加する。従って反応ガスとして飽和蒸気圧の低い原料を使用することが出来るようになり反応ガスの利用率を改善することが出来る。

更にまた気体の断熱圧縮による、反応の促進、温度の上昇による分解反応を利用する事ができる。あるいは、断熱膨脹によるガス温度の冷却による反応の制御等も可能となる。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明に係るMOVPE(有機金属熱分解気相成長)装置の概略図であり、

第2図はALE(原子層成長)結晶のホトルミネッセンススペクトルを本発明(シリンダー/ピストン方式)と従来法とで比較した図であり、

第3図は本発明に係る反応室の他の実施例を示す概略図であり、

第4図は従来のMOVPE装置の概略図である。

- |              |            |
|--------------|------------|
| 1...RFコイル、   | 2...サセプタ、  |
| 3, 20...反応管、 | 4...流動抵抗体、 |
| 21...シリンダー、  | 22...ピストン、 |
| 28...反応室、    | 30...基板。   |

特許出願人

富士通株式会社

特許出願代理人

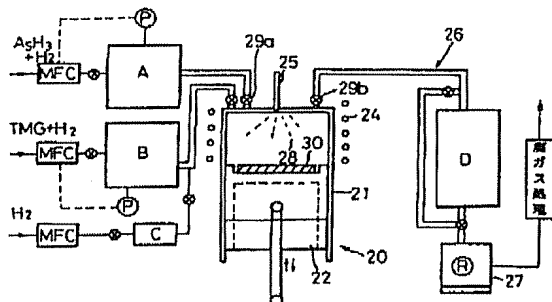
弁理士 青 木 朗

弁理士 西 舘 和 之

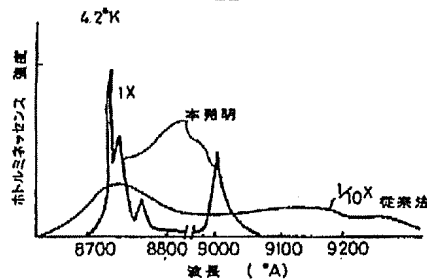
弁理士 石 田 敬

弁理士 山 口 昭 之

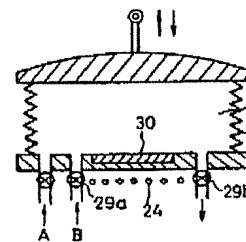
弁理士 西 山 雅 也



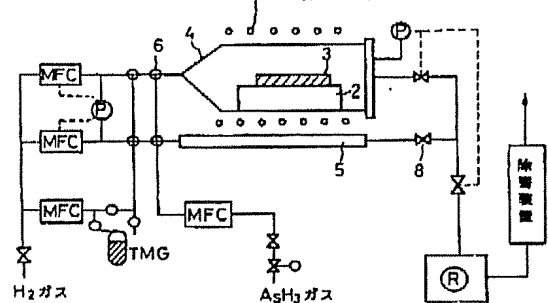
実施例  
第1図 20...反応管 28...反応室  
21...シリンダー 30...基板  
22...ピストン



第2図



第3図



従来例

第4図